

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 5 月 22 日 (22.05.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/075261 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 69/653 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
C09K 19/52 (2006.01) *G02F 1/139* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/084663
- (22) 国际申请日: 2012 年 11 月 15 日 (15.11.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210455746.2 2012 年 11 月 14 日 (14.11.2012) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 郝思坤 (HAO, Sikun); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 谢忠愷 (HSIEH, Chung-Ching); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。 邱钟毅 (CHIU, Chung Yi); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙) (ESSEN PATENT&TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区天安数码城数码时代大厦 A 座 1409 施北娜, Guangdong 518040 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PHOTO-SENSITIVE MONOMER AND LIQUID CRYSTAL PANEL

(54) 发明名称: 感光单体及液晶面板

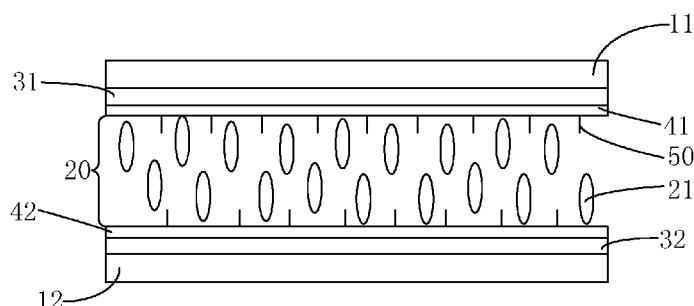


图 1 / Fig.1

(57) Abstract: Provided are a photo-sensitive monomer and a liquid crystal panel. The photo-sensitive monomer uses a fluorine atom to substitute a hydrogen atom of the hard core in the monomer, so as to increase electronegativity of the hard core, reduce the curing voltage and curing time, increase the pre-tilt angle of the liquid crystal molecules, reduce the responding time of the liquid-crystal display, and prevent the phenomena of after-images and non-uniform colour display.

(57) 摘要: 提供一种感光单体及液晶面板。该感光单体利用氟原子取代单体硬核的氢原子, 增大了硬核的电负性, 降低了固化电压和固化时间, 增大了液晶分子的预倾角, 减小了液晶显示器的反应时间, 降低了残影和显色不均匀现象。



WO 2014/075261 A1

感光单体及液晶面板

技术领域

本发明涉及一种感光单体及具有所述感光单体的液晶面板，特别是涉及一种加入了氟原子的感光单体及具有所述感光单体的液晶面板。

背景技术

液晶显示器（Liquid Crystal Display, LCD）是利用液晶材料的特性来显示图像的一种平板显示装置，其相较于其他显示装置而言具有轻薄、低驱动电压及低功耗等优点，已经成为整个消费市场上的主流产品。

液晶面板是液晶显示器最主要的组成配件，其包括真空贴合的薄膜晶体管（TFT）阵列基板、彩色滤光片（CF）基板、设置在两者之间的液晶层及配向膜。所述配向膜设置在 TFT 阵列基板和/或 CF 基板上，用于控制液晶层的液晶分子的预定的初始状态排列，从而影响液晶面板的显示特性。

聚合物稳定垂直配向（polymer stabilized vertical alignment, PSVA）技术以其高穿透率、高对比度和快速响应等特点，渐渐成为主流。在传统的 PSVA 技术中，先将液晶活性单体（RM）掺杂于液晶内，之后透过供电使液晶分子产生一预倾角，让 RM 与配向膜的聚酰亚胺（PI）链结，最后再照射紫外光让聚合物单体反应成聚合物，使液晶分子的预倾角固定。

但传统的 PSVA 技术中存在液晶分子选择有限、液晶分子和 RM 的相容性不佳，以及运输和储存等问题。

为解决 PSVA 技术的诸多问题，研发了表面控制垂直配向（surface controlled vertical alignment, SCVA）技术。相较于 PSVA 技术，SCVA 技术的 RM 分子掺杂于配向材料中，因此对于液晶分子的选择更多、不存在液晶分子和 RM 的兼容性问题，同时也不存在运输和储存等问题；同时还具有杂质少、可靠性高等优点。但是，在 SCVA 技术中需要对基板施加的电压（30V）远高于 PSVA 技术中的电压（10V），液晶分子的预倾角（小于 1° ）过小，致使显示器的反应时间过长。

因此，有必要提供对现有技术进行改进，以解决现有技术所存在的问题。

发明内容

本发明的第一个目的是提供一种感光单体，其使用氟原子取代感光单体的硬核中苯环的氢原子，增大硬核的电负性，使其在较小的固化电压驱动下，就可以形成较大的预倾角，进而减小显示器的反应时间。

为实现上述目的，本发明公开以下技术方案：一种感光单体，混掺于一液晶面板的一配向膜中，所述感光单体以下述分子通式 I 表示：

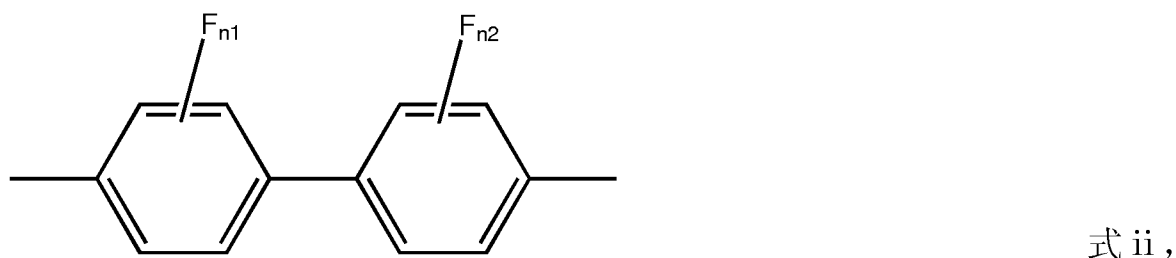
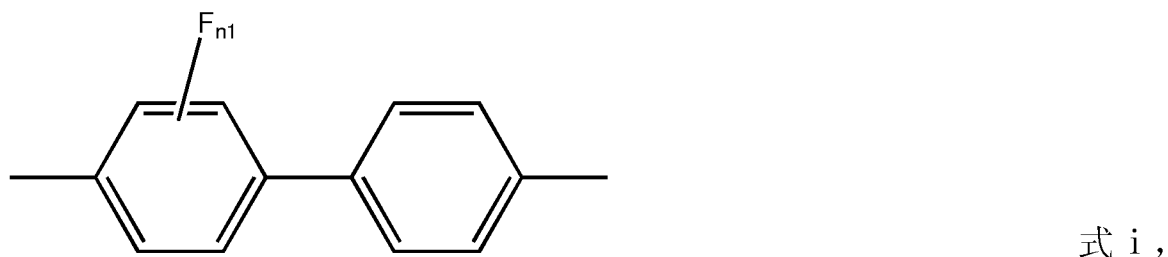


其中，

A 基团为硬核，所述硬核为至少一个氢原子被氟原子取代的联苯基团；

所述 n 为取代氢原子的氟原子个数，n 大于或等于 1。

所述 A 基团以下述化学式 i 或 ii 表示：



其中，

n1 和 n2 为取代氢原子的氟原子个数，n1 和 n2 分别大于或等于 1；

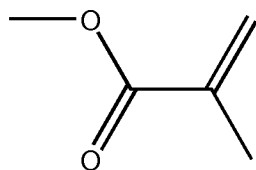
所述 P₁ 基团以下述化学式 iii 表示：



其中，

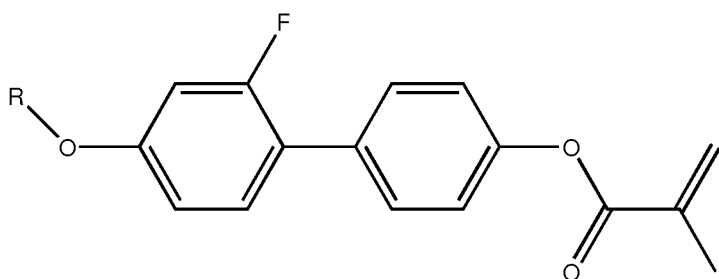
R 基团为具有 1~12 个碳原子的烷基，其中一个或两个不相邻 CH₂ 基团可被 -O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO- 或 -COO- 替代，使得氧原子不直接相互键接；

所述 P₂ 基团以下述化学式 iv 表示：

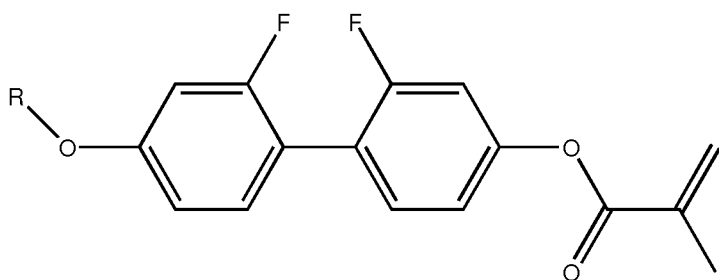


式 iv。

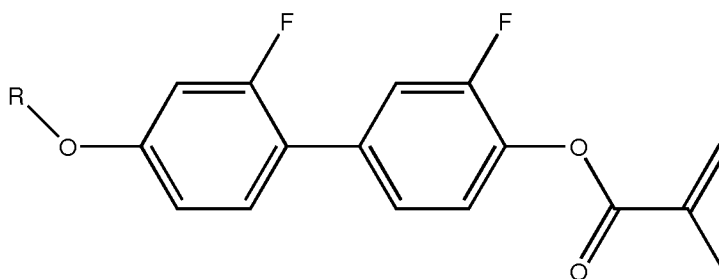
在本发明一实施例中，所述感光单体以下述分子通式 II~VIII 中任一表示：



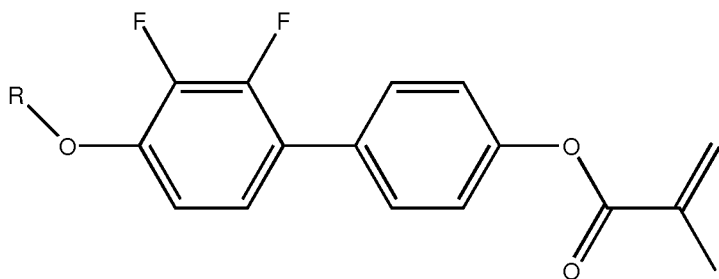
式 II；



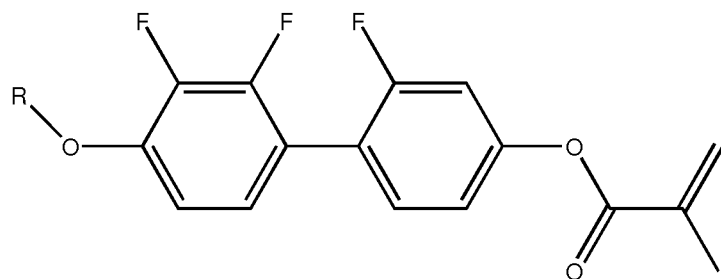
式 III；



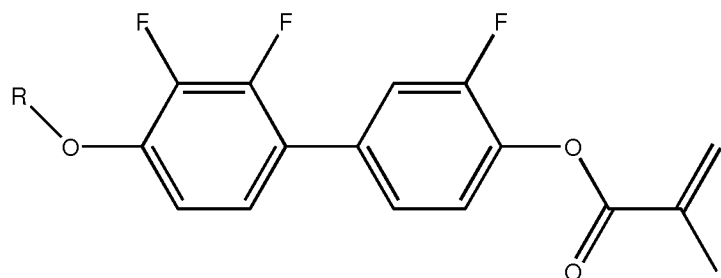
式 IV；



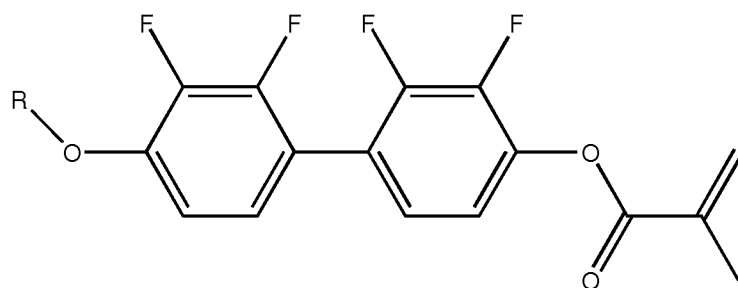
式 V；



式VI;



式VII; 或



式VIII。

在本发明一实施例中, 所述液晶面板的配向膜为表面控制垂直配向型(SC-VA)的配向膜。

本发明的第二个目的是提供一种液晶面板, 包括一第一基板、一第二基板和填充于所述第一及第二基板之间的液晶组合物,

所述第一基板上依次配置有一第一透明电极层和一第一配向膜,

所述第二基板上依次配置有一第二透明电极层和一第二配向膜,

所述液晶组合物与所述第一及第二配向膜接触, 其中,

所述第一及第二配向膜包含至少一种上述的感光单体。

在本发明一实施例中, 所述感光单体在所述第一配向膜中的重量比例为1%~20%, 优选1%~10%, 最优选为10%。

在本发明一实施例中, 所述感光单体在所述第二配向膜中的重量比例为1%~20%, 优选1%~10%, 最优选为10%。

在本发明一实施例中, 所述液晶组合物包括至少一个液晶分子和至少一个液晶活性单体。

在本发明一实施例中, 所述第一基板为彩色滤光片基板, 所述第二基板为

薄膜晶体管阵列基板。

在本发明一实施例中，所述第一及第二配向膜为表面控制垂直配向型的配向膜。

在本发明一实施例中，所述液晶组成物为滴下式注入技术的液晶组成物。

在本发明的感光单体中，利用氟原子取代所述硬核基团的氢原子，增大了硬核的电负性，从而在 SCVA 技术的配向膜固化制程中降低配向膜所需的固化电压。向所述感光单体引入氟原子的方法主要有以下两种：

① 采用 F_2 、 HF 、 SF_4 等氟化试剂，直接将 C—H 键或其他官能团转换为 C—F 键；

② 采用含氟小分子作为合成原料，在反应过程中不形成新 C—F 键，通过间接方法引入氟原子。

需要说明的是，本发明所述的液晶分子和液晶活性单体是选用本领域已知的液晶分子和液晶活性单体。

本发明的积极效果是：

(1) 降低液晶面板固化制程中的固化电压和固化时间；

(2) 增大液晶分子的预倾角，以减小液晶显示器的反应时间，从而降低残影和显色不均匀 (MURA) 现象。

附图说明

图 1 是本发明一较佳实施例的液晶面板及其所含液晶组合物的示意图。

图 2 是本发明一较佳实施例的液晶面板在施加电压后的液晶组合物的示意图。

其中：

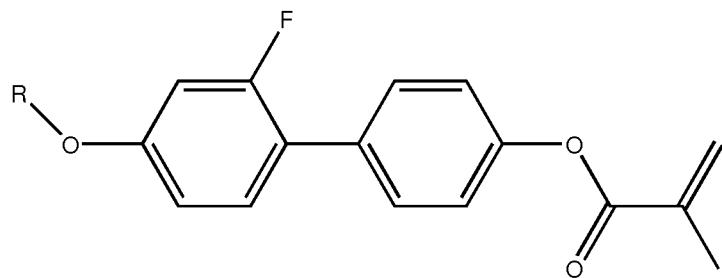
- | | |
|-------------|-------------|
| 11—第一基板； | 12—第二基板； |
| 20—液晶组合物 | 21—液晶分子； |
| 31—第一透明电极层； | 32—第二透明电极层； |
| 41—第一配向膜； | 42—第二配向膜； |
| 50—感光单体。 | |

具体实施方式

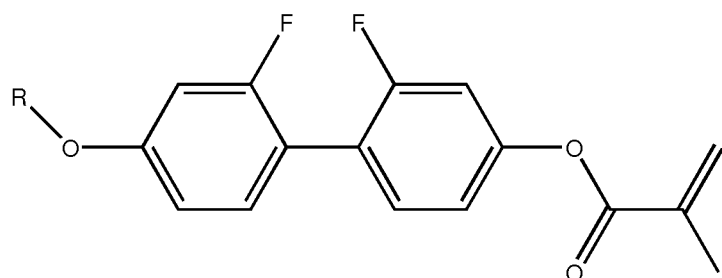
以下结合实施例对本发明做详细的说明，实施例旨在解释而非限定本发明

的技术方案。

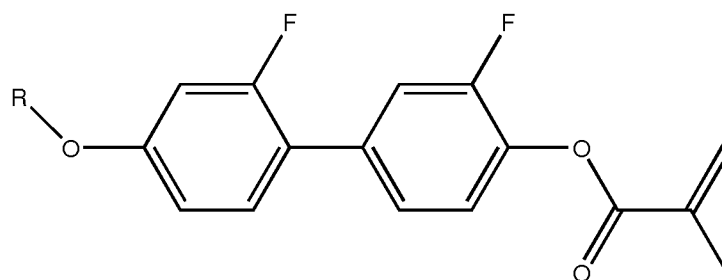
根据本发明一较佳实施例中，所述感光单体(photo sensitive component)适合应用在混掺在表面控制垂直配向（SCVA）型的配向膜材料中，所述感光单体以下述分子通式 II~VIII 中任一表示：



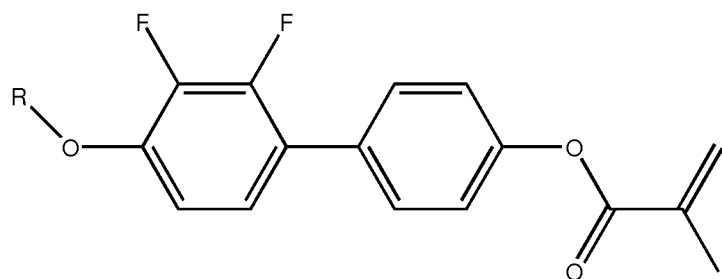
式 II；



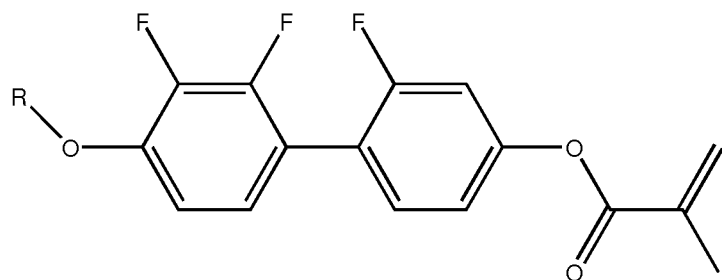
式 III；



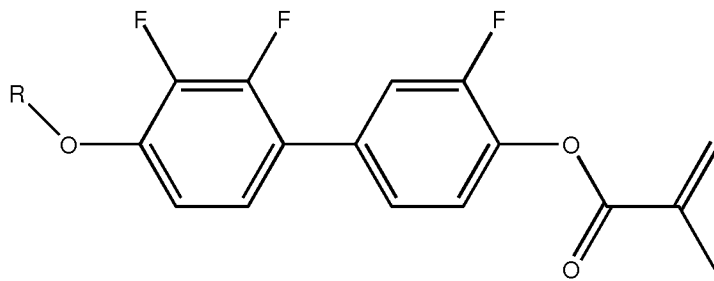
式 IV；



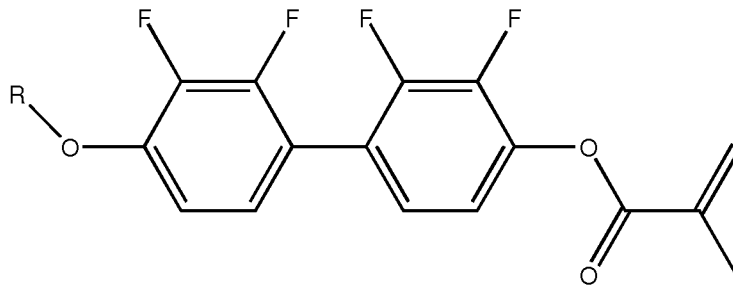
式 V；



式 VI；



式VII; 或



式VIII。

如图 1 所示的, 根据本发明的一较佳实施例, 本发明还提供一种液晶面板, 包括一第一基板 11、一第二基板 12 和填充于所述第一及第二基板之间的液晶组合物 20。所述第一基板 11 为彩色滤光片基板, 所述第二基板 12 为薄膜晶体管阵列基板。所述液晶组合物 20 为滴下式注入技术的液晶组成物, 包含液晶分子 21。

在所述第一基板 11 上依次配置有一第一透明电极层 31 和一第一配向膜 41, 在所述第二基板 12 上依次配置有一第二透明电极层 32 和一第二配向膜 42。所述液晶组合物 20 与所述第一配向膜 41 及第二配向膜 42 接触。

所述配向膜中包含上述任一种感光单体 50。所述感光单体 50 适用在表面控制垂直配向 (SCVA) 技术的第一及第二配向膜 41、42 中, 也就是所述第一及第二配向膜 41、42 具有专为使用表面控制垂直配向工艺而设计的配向组成物, 且当中包含聚酰亚胺及所述感光单体 50。所述感光单体 50 在所述第一配向膜 11 中的重量比例为 10%; 所述感光单体在所述第二配向膜中的重量比例为 10%。

请参见图 2, 本发明的液晶面板通过在透明电极上施加电压, 液晶分子产生一预倾角, 最后再照射紫外光让聚合物单体反应成聚合物, 使液晶分子的预倾角固定。

请参见表一, 表一是将目前 SCVA 技术(未利用氟原子取代单体硬核的氢原子)与使用本发明感光单体的 SCVA 技术(利用至少一氟原子取代单体硬核的

至少一氢原子)进行的比较。

表一、目前 SCVA 技术与使用本发明感光单体的 SCVA 技术的比较

	显示器反应时间	液晶分子预倾角	固化电压	固化时间
目前 SCVA 技术	较长	较小	较高	较长
使用本发明感光单体的 SCVA 技术	较短	较大	较低	较短

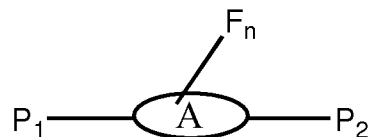
由表一可以看出，使用本发明感光单体的 SCVA 技术，克服了目前 SCVA 技术的缺点。

本发明的感光单体，利用氟原子取代单体硬核的氢原子，增大了硬核的电负性，从而在 SCVA 技术的配向膜固化制程中降低配向膜所需的固化电压。本发明的感光单体降低了液晶面板配向膜固化制程中的固化电压和固化时间；还增大了液晶分子的预倾角，以减小液晶显示器的反应时间，从而降低残影和显色不均匀（MURA）现象。

本发明已由上述相关实施例加以描述，然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是，已公开的实施例并未限制本发明的范围。相反地，包含于权利要求书的精神及范围的修改及均等设置均包括于本发明的范围内。

权 利 要 求 书

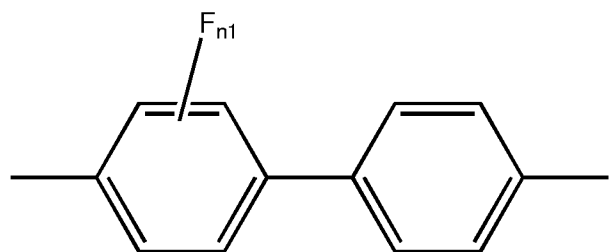
1. 一种感光单体，混掺于一液晶面板的一配向膜中，其中所述感光单体以下述分子通式 I 表示：



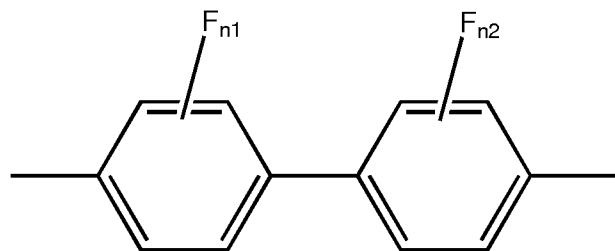
式 I，

其中，

A 基团为硬核，所述硬核为至少一个氢原子被氟原子取代的联苯基团，所述 n 为取代氢原子的氟原子个数，n 大于或等于 1，所述 A 基团以下述化学式 i 或 ii 表示：



式 i，

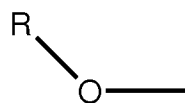


式 ii，

其中，

n1 和 n2 为取代氢原子的氟原子个数，n1 和 n2 分别大于或等于 1；

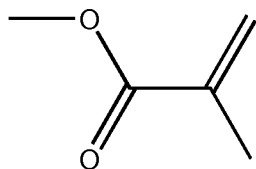
所述 P₁ 基团以下述化学式 iii 表示：



式 iii，

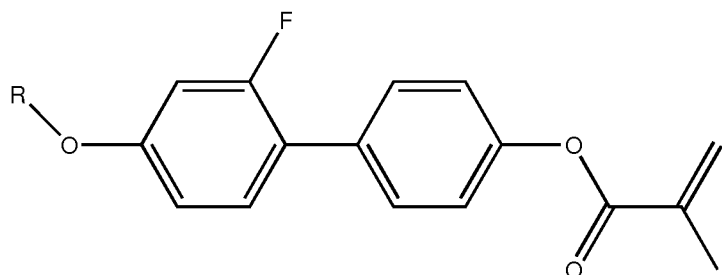
其中 R 基团为具有 1~12 个碳原子的烷基，其中一个或两个不相邻 CH₂ 基团可被 -O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO- 或 -COO- 替代，使得氧原子不直接相互键接；以及

所述 P₂ 基团以下述化学式 iv 表示：

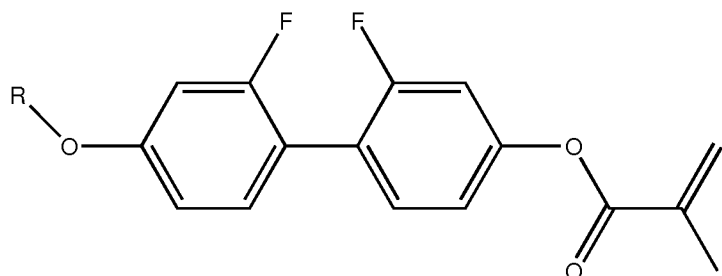


式iv。

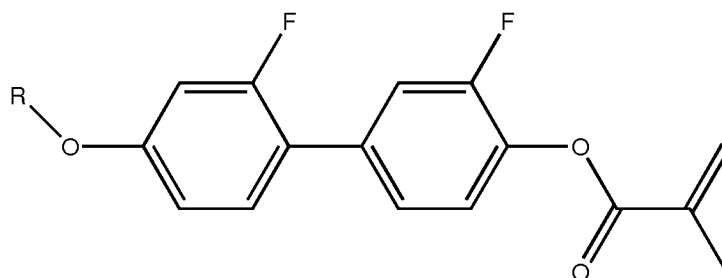
2. 如权利要求1所述的感光单体, 其中所述感光单体以下述分子通式II~VIII中任一表示:



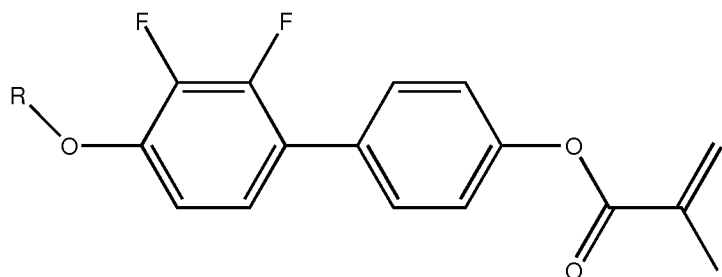
式II;



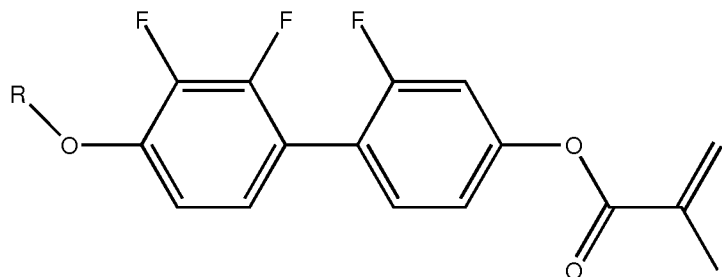
式III;



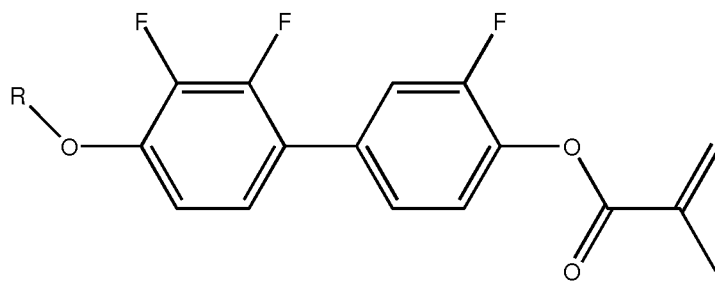
式IV;



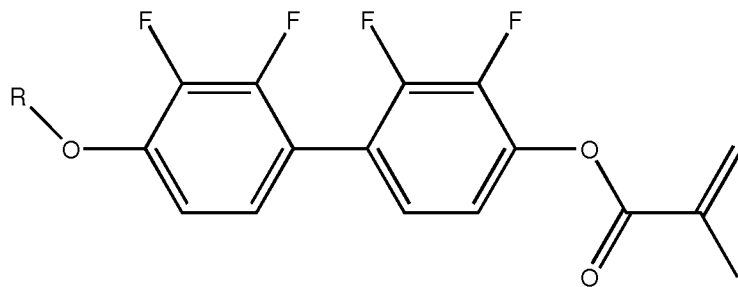
式V;



式VI;



式VII; 或



式VIII。

3. 如权利要求 1 所述的感光单体, 其中所述液晶面板的配向膜为表面控制垂直配向型的配向膜。

4. 一种液晶面板, 包括一第一基板、一第二基板和填充于所述第一及第二基板之间的液晶材料, 其中:

所述第一基板上依次配置有一第一透明电极层和一第一配向膜,

所述第二基板上依次配置有一第二透明电极层和一第二配向膜,

所述液晶材料与所述第一及第二配向膜接触, 其中,

所述第一及第二配向膜包含至少一种如权利要求 1~3 中任一所述的感光单体。

5. 如权利要求 4 所述的液晶面板, 其中所述感光单体在所述第一配向膜中的重量比例为 1%~20%。

6. 如权利要求 4 所述的液晶面板, 其中所述感光单体在所述第二配向膜中的重量比例为 1%~20%。

7. 如权利要求 4 所述的液晶面板, 其中所述第一基板为彩色滤光片基板, 所述第二基板为薄膜晶体管阵列基板。

8. 如权利要求 4 所述的液晶面板, 其中所述液晶组成物为滴下式注入技术的液晶组成物。

9. 如权利要求 4 所述的液晶面板，其中所述第一及第二配向膜为表面控制垂直配向型的配向膜。

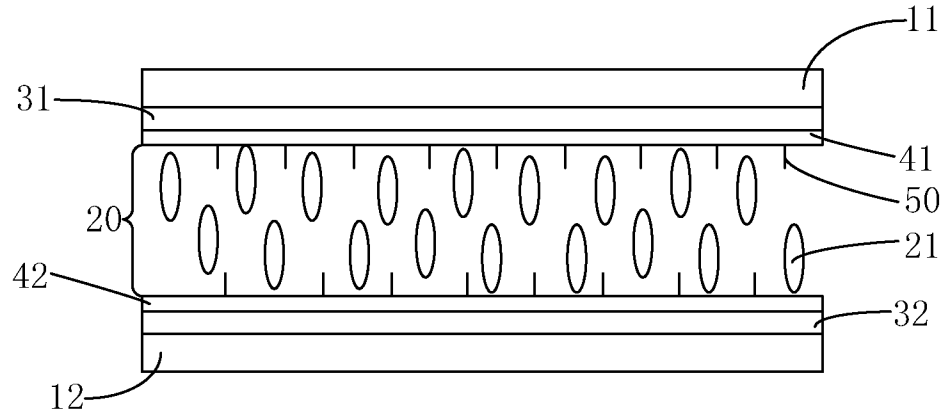


图 1

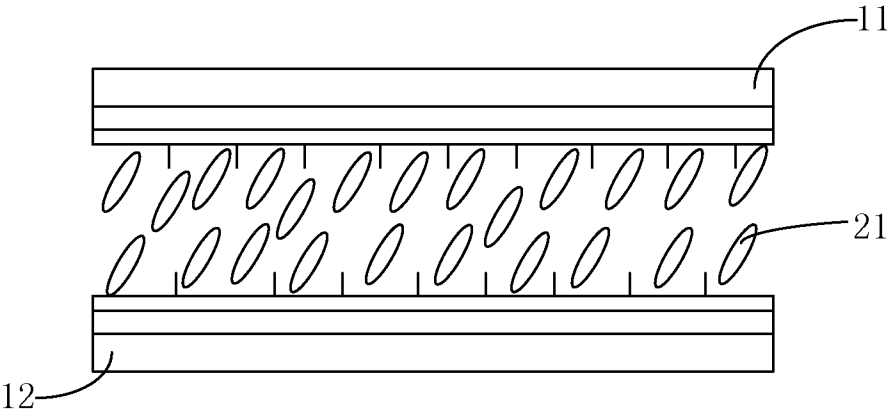


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/084663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 69/653, C09K 19/-, G02F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT: Chinese National Knowledge Infrastructure, WPI, EPODOC: light, UV, irradiation, radiation, energy line, solidification, harden, photosensitive, sensitization, photopolymer, acrylic acid, pre-tilt angle, biphenyl, diphenyl, fluoro+, fluorine, photo, ultraviolet, sensitive, curable, polymer+, acryl+, align+, orient+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101329479 A (AU OPTRONICS CORP.), 24 December 2008 (24.12.2008), description, page 2, lines 5-22, page 6, lines 13-16, page 6, line 18 to page 7, line 11, page 8, lines 17-18, and page 9, lines 8-17, and figure 4D	1-9
Y	CN 102597166 A (MERCK PATENT GMBH), 18 July 2012 (18.07.2012), claim 1, and description, paragraphs [0001] and [0036]	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 July 2013 (29.07.2013)	Date of mailing of the international search report 22 August 2013 (22.08.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer FENG, Gang Telephone No.: (86-10) 82246889

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/084663

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101329479 A	24.12.2008	CN 101329479 B	09.06.2010
CN 102597166 A	18.07.2012	US 2012224124 A1	06.09.2012
		DE 102010047409 A1	05.05.2011
		WO 2011050893 A1	05.05.2011
		KR 20120103600 A	19.09.2012
		EP 2494003 A1	05.09.2012
		JP 2013509457 A	14.03.2013
		TW 201130959 A	16.09.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/084663

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (IPC):

C07C 69/653 (2006.01) i

C09K 19/52 (2006.01) i

G02F 1/1337 (2006.01) i

G02F 1/139 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/084663

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07C69/653, C09K19/-, G02F1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, 中国期刊网全文数据库, WPI, EPODOC, 联苯, 氟, 光, UV, 紫外, 辐射, 辐照, 射线, 能量线, 固化, 硬化, 光敏, 感光, 光聚合, 丙烯酸酯, 丙烯酸, 定向, 取向, 配向, 预倾角, biphenyl, diphenyl, fluoro+, fluorine, photo, ultraviolet, sensitive, curable, polymer+, acryl+, align+, orient+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101329479A (友达光电股份有限公司) 24.12 月 2008 (24.12.2008) 说明书第 2 页第 5-22 行, 第 6 页第 13-16 行, 第 6 页第 18 行至第 7 页第 11 行, 第 8 页第 17-18 行, 第 9 页第 8-17 行, 附图 4D	1-9
Y	CN102597166A (默克专利股份有限公司) 18.7 月 2012 (18.07.2012) 权利要求 1, 说明书第[0001], [0036]段	1-9

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
29.7 月 2013 (29.07.2013)

国际检索报告邮寄日期
22.8 月 2013 (22.08.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

冯刚
电话号码: (86-10) **82246889**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/084663

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101329479A	24.12.2008	CN101329479B	09.06.2010
CN102597166A	18.07.2012	US2012224124A1	06.09.2012
		DE102010047409A1	05.05.2011
		WO2011050893A1	05.05.2011
		KR20120103600A	19.09.2012
		EP2494003A1	05.09.2012
		JP2013509457A	14.03.2013
		TW201130959A	16.09.2011

续: A. 主题的分类(IPC):

C07C69/653 (2006.01) i

C09K19/52 (2006.01) i

G02F1/1337 (2006.01) i

G02F1/139 (2006.01) i